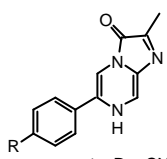


修士論文の和文要旨

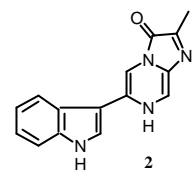
大学院	電気通信学	研究科	博士前期課程	量子・物質工学	専攻
氏名	近藤 宏行			学籍番号	0333010
論文題目	ウミホタル生物・化学発光の分子機構に関する研究				

【序】発光生物ウミホタル (*Cypridina*) は、ルシフェリン ルシフェラーゼ反応により高効率発光を示す。このウミホタルの生物発光基質は、イミダゾピラジノン誘導体である。イミダゾピラジノン誘導体は化学発光性を持ち、機能性発光プローブなどの発光試薬や発光材料への応用が期待されている。本研究では、イミダゾピラジノン誘導体の生物・化学発光機構の解明をめざし、ウミホタルルシフェリンアナログ (CLA, **1c**) とその誘導体**1a-e**および**2**を用いて化学発光反応の速度論を詳細に調べた。特に、塩基や酸素濃度、溶媒等の発光条件および置換基効果が及ぼす影響を系統的に調べ、反応初期における酸素付加の分子機構ならびに化学発光量子収率の支配因子に関する知見を得ることをめざし、検討を行った。

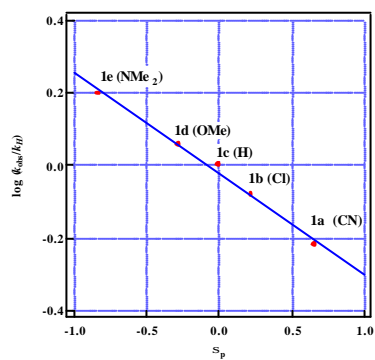
【本論】まずCLAの化学発光反応について、溶媒をアセトニトリル、塩基としてテトラメチルグアニジン (TMG) を用い、紫外可視吸収スペクトル測定および発光量測定によって反応追跡を行った。塩基濃度効果の実験から、イミダゾピラジノンは速やかに脱プロトン化しアニオンを生成して反応することが示された。また、酸素濃度効果の実験からアニオン種の酸素付加反応が律速段階であることを明らかにした。さらに酸素付加過程を詳細に議論するために、誘導体**1a-e**および**2**を用いて、イミダゾピラジノン環の6位のフェニル基上のパラ位の置換基が発光に及ぼす効果を調べることで、基質の電子的性質と反応性との相関を評価することとした。この結果、置換基の電子供与性が増すごとに反応速度が大きくなり、ハメットの置換基定数 σ_p と反応速度とが良好な直線関係を示すことを見出した (Fig. 1)。さらに二つの化合物間での電子移動反応におけるギブスの自由エネルギー変化を求め、理論的に見積もった電子移動反応の反応速度定数 k_{et} が実測値と近い値を示すことを確認した。よって、基質アニオンと酸素分子との間の電子移動反応が反応性を支配していることがわかり、発光反応は以下のスキームによって進行しているものと結論付けられた。さらに、化学発光量子収率に及ぼす溶媒効果の実験から、エーテル系溶媒中での発光量子収率が、電子供与性基を有する**1e**および**2**で大きく上昇することを見出した。よって、高効率発光には基質の電子供与性と分子環境の二つの因子が重要であることがわかった。



1a: R = CN
1b: R = Cl
1c: R = H
1d: R = OMe
1e: R = NMe₂

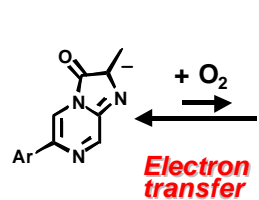


2

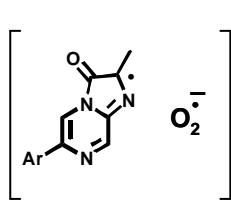


Compound	σ_p	$\log(k_{obs}/k_0)$
1e (NMe ₂)	-0.9	0.25
1d (OMe)	-0.2	0.10
1c (H)	0.0	0.05
1b (Cl)	0.2	-0.05
1a (CN)	0.7	-0.20

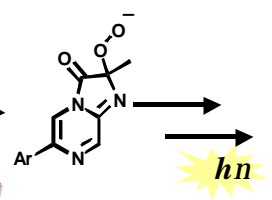
Fig. 1



IP-anion



IP-radical



peroxide

Electron transfer

Radical coupling

$h\nu$